

JP-B2 3041622

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-153393

(43)Date of publication of application : 26.05.1992

(51)Int.Cl. D21H 17/37

D21H 17/05

D21H 17/71

D21H 21/14

(21)Application number : 02-272175

(71)Applicant : DIC HERCULES CHEM INC

(22)Date of filing : 12.10.1990

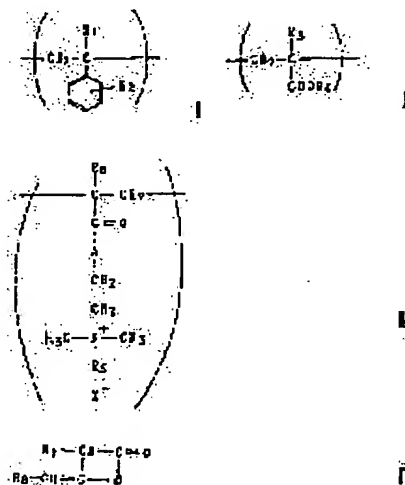
(72)Inventor : OGAWA MASATOMI  
HARA TETSUYA  
KOSUGE MASANORI  
IKEGAYA TSUGUMI  
SHIINA MARIKO

## (54) SIZING FOR PAPER MAKING AND SIZING AGENT COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To carry out the title sizing having excellent sizing effects and improved releasability without reducing fluorescent strength by using both a polymer-based sizing agent and an alkylketene dimer-based sizing agent having specific molecular structure units.

CONSTITUTION: Sizing is carried out using both a polymer-based sizing agent prepared by dispersing a polymer containing structural units shown by formula I to formula III [R1 is H or CH3; R2 is H, CH3, CH(CH3)2 or C(CH3)3; R3 is H or CH3; R4 is 1-22C alkyl, 3-22C alkenyl, cyclohexyl, phenyl, benzyl or glycidyl; R5 is 1-22C alkyl, 3-22C alkenyl or benzyl; R6 is H or methyl; A is O or -CH2NH; X- is anion] and a sizing agent containing a ketene dimer-based compound shown by the formula IV (R7 and R8 are 6-20C hydrocarbon).



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3041622号  
(P3041622)

(45) 発行日 平成12年5月15日 (2000. 5. 15)

(24) 登録日 平成12年3月10日 (2000. 3. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

D 2 1 H 17/37  
17/05  
17/71  
21/14D 2 1 H 3/38 1 0 1  
3/02 7 0 4  
3/00 7 0 4  
7 0 1

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平2-272175

(22) 出願日 平成2年10月12日 (1990. 10. 12)

(65) 公開番号 特開平4-153393

(43) 公開日 平成4年5月26日 (1992. 5. 26)

審査請求日 平成9年10月8日 (1997. 10. 8)

(73) 特許権者 999999999

日本ビー・エム・シー株式会社

東京都千代田区外神田6丁目2番8号

(72) 発明者 小川 正富

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 ディ  
ック・ハーキュレス株式会社研究所内

(72) 発明者 原 哲也

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 ディ  
ック・ハーキュレス株式会社研究所内

(72) 発明者 小菅 雅徳

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 ディ  
ック・ハーキュレス株式会社研究所内

(74) 代理人 999999999

弁理士 佐野 忠

審査官 高木 茂樹

最終頁に続く

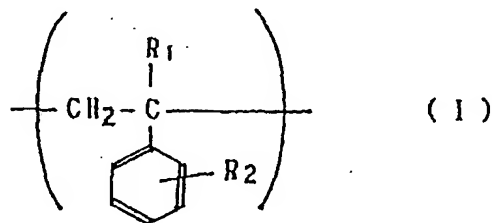
(54) 【発明の名称】 製紙用サイジング方法及びそのサイジング方法によって得られる紙

(57) 【特許請求の範囲】

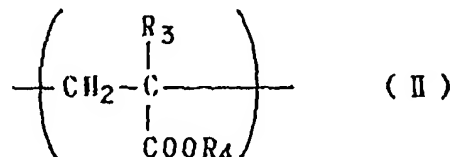
【請求項1】 少なくとも下記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される分子構造単位を有し、該一般式

(I) に対応するモノマーが60~95モル%であるモノマー組成から得られる重合体を水中に分散させて含有させた重合ポリマー系サイジング剤と、下記一般式 (IV) で表されるケテンダイマー系化合物を含有するサイジング剤とを抄紙系に別々に添加してサイジングする製紙用サイジング方法。

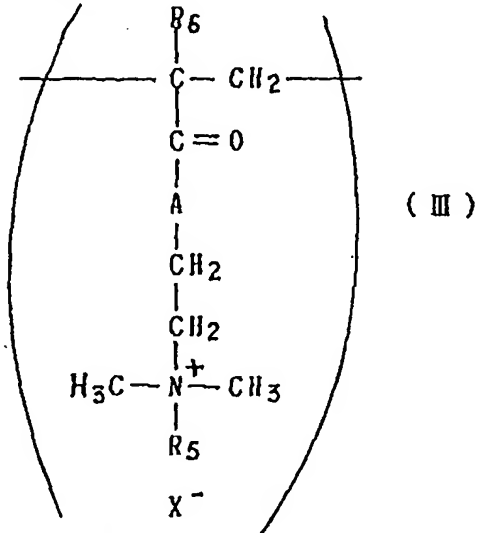
一般式 (I)

(式中、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などの低級アルキル基を示す。)

一般式 (II)

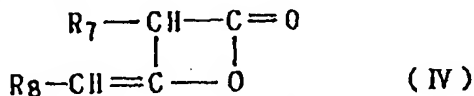


(式中、R<sub>3</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は炭素数1～22のアルキル基又は炭素数3～22のアルケニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、グルシジル基を示す。) 一般式 (III)



(式中、R<sub>5</sub>は炭素数1～22のアルキル基、炭素数3～22のアルケニル基又はベンジル基を示し、R<sub>6</sub>は水素又はメチル基、Aは酸素原子又は $-\text{CH}_2\text{NH}-$ 、X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。)

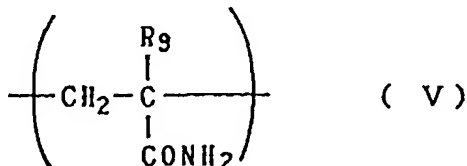
一般式 (IV)



(式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は同一又は異なる炭素数6～30の炭化水素基を表わす。)

【請求項2】重合体は下記一般式 (V) で表される分子構造単位を有する重合体である請求項1記載の製紙用サイジング方法。

一般式 (V)



(式中、R<sub>9</sub>はH又はCH<sub>3</sub>を示す。)

【請求項3】請求項1又は2に記載の製紙用サイジング方法によって得られる紙。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、サイジング効果が優れ、損紙の離解性が良く、蛍光染料に対する影響の少ない製紙用サイジング方法及びそのサイジング方法によって得られる紙に関する。

【従来の技術】

従来、普通の紙や板紙の製紙方法において、これらの紙にサイズ性、防水性、耐水性等の機能を付与する為に

サイジングが行われている。このサイジング方法としては、紙又は板紙の抄造工程において、紙層形成前の紙料にサイズ剤を添加したり、紙層形成後サイズ剤を塗布することが行われている。

近年、填料として安価な炭酸カルシウムを含む損紙あるいは古紙の利用、抄紙用水のクローズド化、紙の永久保存性付与等を目的として中性サイズ剤を用いて、pH6.5～9の中性ないし弱アルカリ性域でサイジングする、いわゆる中性サイジング方法が注目されている。

中性サイズ剤としては、紙料のセルロースの水酸基と反応することによりサイズ性を発揮する、例えばアルキルケテンダイマー系サイズ剤、アルケニルコハク酸無水物系サイズ剤に代表される反応性サイズ剤、カチオン性を有し、紙料のセルロースに定着することによりサイズ性を発揮する、例えばステレンージメチルアミノエチル(メタ)アクリレートーエピハロヒドリン樹脂系サイズ剤(以下SDEと略す)に代表される自己定着型サイズ剤が挙げられる。現在、これらの中性サイズ剤のうち、アルキルケテンダイマー系サイズが最も一般に普及している。

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、アルキルケテンダイマー系サイズ剤を使用する場合、優れたサイズ効果が得られるという利点がある反面、サイズ効果が発現されるまでに時間を要するという、いわゆるサイズ度の立ち上がりが遅いのみならず、その添加率を大きくしたときに成紙が滑り易くなるという問題や、抄造時に抄紙機のプレスロールやスムーザーロールに付着してこれらを汚す等の問題がある。

また、SDEを単独で使用する場合、アルキルケテンダイマー系サイズ剤ほどの良いサイズ効果が得られず、その添加率を大きくしてみてもサイズ度が向上し難い等、単独使用することは適当でない。そのみならず、SDEは樹脂をエピハロヒドリンでカチオン化しているため、損紙回収の際に損紙の繊維をほぐす、いわゆる離解性が悪いという問題や、紙の白色度を向上させる作用を有する蛍光染料を添加する場合に樹脂のカチオン性が強過ぎるため蛍光染料の蛍光強度を低下させるという問題も生じる。

そこで、アルキルケテンダイマー系サイズ剤とSDEを併用したサイジング方法も知られている(特開昭55-132789号公報、特開昭57-112497号公報)。これらのサイズ剤の併用により、サイズ度の立ち上がりが改善されて、さらにアルキルケテンダイマー系サイズ剤を低減できることによりプレスロール汚れ、成紙の滑りの問題を改善できる。しかし、これらのサイズ紙の併用によっても、サイズ度の立ち上がりは未だ遅く、サイズ度も未だ十分でない。さらに、SDEを使用することによる損紙の離解性の悪さや、蛍光染料の蛍光強度を低下させる問題は依然として残り、これらサイズ剤を併用しても満足できるサイズ剤は得られていない。

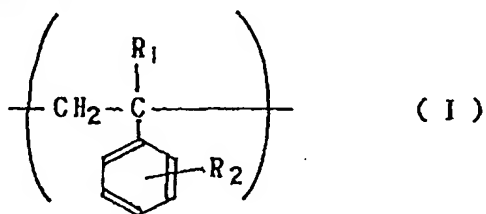
本発明の目的は、サイズ度の立ち上がりが良く、サイズ効果が優れ、損紙の離解性が良く、さらに蛍光染料の蛍光強度を低下させ難い製紙用サイジング方法及びそのサイジング方法によって得られる紙を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、重合ポリマー系サイズ剤と、アルキルケテンダイマー系サイズ剤を抄紙系に別々に添加することにより、上記目的を達成できることをつきとめ、本発明を完成させるに至ったものである。

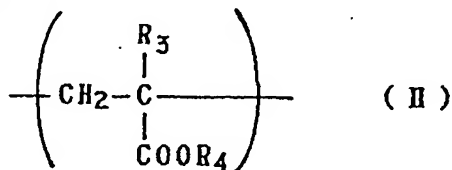
すなわち、本発明は、少なくとも下記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される分子構造単位を有し、該一般式 (I) に対応するモノマーが60～95モル%であるモノマー組成から得られる重合体を水中に分散させて含有させた重合ポリマー系サイズ剤と、下記一般式 (IV) で表されるケテンダイマー系化合物を含有するサイズ剤とを抄紙系に別々に添加してサイジングする製紙用サイジング方法を提供するものである。

一般式 (I)



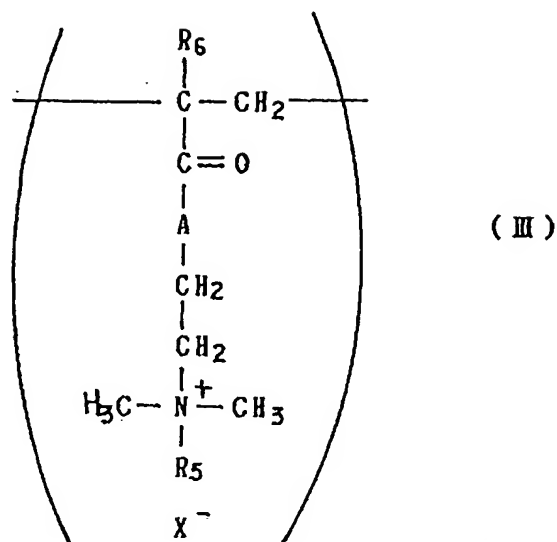
(式中、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、R<sub>2</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>などの低級アルキル基を示す。)

一般式 (II)



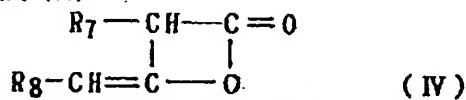
(式中、R<sub>3</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は炭素数1～22のアルキル基又は炭素数3～22のアルケニル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、グルンジル基を示す。)

一般式 (III)



(式中、R<sub>5</sub>は炭素数1～22のアルキル基、炭素数3～22のアルケニル基又はベンジル基を示し、R<sub>6</sub>は水素又はメチル基、Aは酸素原子又は-CH<sub>2</sub>NH-、X<sup>-</sup>は陰イオンを示す。)

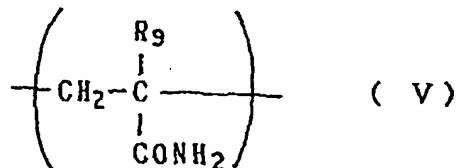
一般式 (IV)



(式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は同一又は異なる炭素数6～30の炭化水素基を表わす。)

この際、上記重合体は上記一般式 (I)、(II) 及び (III) で表される分子構造単位のほかに下記一般式 (V) で表される分子構造単位を有することも好ましい。

一般式 (V)



(式中、R<sub>9</sub>はH又はCH<sub>3</sub>を示す。)

本発明においては、重合ポリマー系サイズ剤と、アルキルケテンダイマー系サイズ剤を別々に添加して使用する。

また、本発明は、そのようにしてサイジングされた紙を提供する。

重合ポリマー系サイズ剤は、少なくとも上記一般式 (I)、(II)、(III) の分子構造単位を有する重合体を水中に含有するが、この重合体はこれら分子構造単位に対応するモノマーだけ、あるいはこれらをその他(メタ)アクリルアミド等のビニル系モノマーとともに重合させることにより得ることができる。

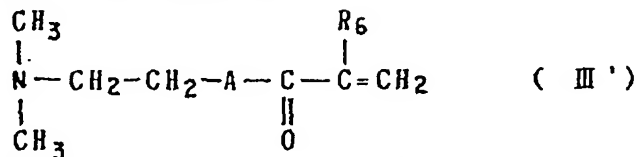
上記一般式 (I) に対応するモノマーとしてはステレ

ン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルステレン等を挙げることができ、上記一般式 (II) 対応するモノマーとしては、メチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等を挙げることができ、上記一般式 (III) に対応するモノマーとしては、N-エチル-N,N-ジメチル (2- (メタ) アクリロイルオキシエチル) アンモニウムブロマイド、N-ベンジル-N,N-ジメチル (2- (メタ) アクリロイルオキシエチル) アンモニウムクロライド、N-エチル-N,N-ジメチル (3- (メタ) アクリロイルアミノプロピル) アンモニウムブロマ

イド、N-ベンジル-N,N-ジメチル (3- (メタ) アクリロイルアミノプロピル) アンモニウムクロライド等を挙げることができる。

上記のモノマーは1種又は2種以上用いられる。

上記一般式 (III) に示すモノマーの調製法については、特に制限されることはないが、通常、下記一般式 (III') で示される3級モノマーを適当な4級化剤、例えばアルキルハライド、ジアルキルカーボネート、アルキルトシレート、アルキルメシレート、ジアルキル硫酸、ベンジルハライド等により4級化する方法が考えられる。



(式中、R<sub>6</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、Aは酸素原子又は-CH<sub>2</sub>NH-を示す。)

上記重合体は、4級化により一般式 (III) のモノマーを調製した後に一般式 (I)、(II) のモノマー等と重合する方法によっても得られるが、一般式 (III') のモノマーを一般式 (I)、(II) のモノマー等と重合させる途中、その重合後に4級化剤により4級化しても良い。

上記一般式 (III') に属するモノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート又はN,N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等が挙げられ、これは1種又は2種以上用いられる。

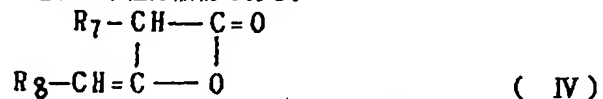
上記一般式の分子構造単位に対応するモノマーの構成モル比として、一般式 (I) のモノマーは60%~95%であり、50%以下の場合サイズ効果が低く、95%を超える場合は得られたポリマーの水への分散性が低くなることがある。一般式 (II) のモノマーのモル比は0.5~40%、好ましくは1~30%であり、0.5%より少ないか又は40%より多い場合、サイズ効果が低下することがある。一般式 (III) のモノマーは2~40%、好ましくは5~30%であり、2%より少ない場合得られたポリマーの水への分散性が低下することがあり、30%より多い場合にはサイズ度が低下することがあり、コスト的に不利になる。

本発明においては、上記一般式 (I)、(II) 及び (III) のモノマーのほかに、他のモノマーも使用でき、例えば上記一般式 (V) に対応するモノマーである (メタ) アクリルアミドを重合成分に用いると、蛍光染料の蛍光強度の低下を抑えることができる。また、得られたポリマーの水分散液の粘度が低くなり、製品の高濃度化をすることができる。この場合、(メタ) アクリルアミドの併用モル比率は、使用全モノマー中の0.5~30%、好ましくは1~20%である。

上記のほかのモノマーとしては、(メタ) アクリロニトリル、オレフィン、ビニルエーテル、アリルエステル、ビニルケトン、ビニルスルホンアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N-アルキル (メタ) アクリルアミド、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、イタコン酸、アリルアミン、ジアリルアミン、ビニルピリジン、N-エチル-4-ビニルピリジニウムエトサルフェート等のビニル系モノマーが挙げられ、これらも1種又は2種以上用いることができる。

本発明に用いる重合体の重合方法としては、上記モノマーをラジカル重合開始剤の存在下で溶液重合あるいは塊状重合法を用いて重合反応を行う。得られた重合物を直接あるいは分散剤等の添加剤とともに水中に分散させ、必要に応じて溶剤を留去し、所定固形分濃度に調整することにより重合ポリマー系サイズ剤ができあがる。

本発明に使用するアルキルケテンダイマー系サイズ剤は、下記一般式 (IV) で表されるアルキルケテンダイマーを含む水性分散物である。



(式中、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>は同一又は異なる炭素数6~30のアルキル基又はアルケニル基等の炭化水素基を示す。)

これらのアルキルケテンダイマーは1種単独又は2種以上混合して用いられる。

アルキルケテンダイマー系サイズ剤の製造法は、例えば前記一般式 (IV) で示されるアルキルケテンダイマーの融点以上の温度でこのアルキルケテンダイマーを、保護コロイドあるいは分散剤、あるいはこれら両方とともに水性溶液中に混合し、ホモミキサー、高圧吐出型ホモ

ジナイザー、超音波乳化機等の各種乳化機で均一分散させることにより得られる。

保護コロイド、分散剤としては、例えばカチオン化澱粉、ポリジアリルジメチルアンモニウムハライド等のカチオン性分散剤、ナフタレンスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物、リグニンスルホン酸塩等のアニオン性分散剤、ソルビタンエステル等のノニオン性分散剤、カチオン性、アニオン性、両性のアクリルアミド系ポリマー等の高分子保護コロイドを挙げることができる。これらは1種又は2種以上併用しても良い。

本発明に用いる重合ポリマー系サイズ剤の紙料に対する添加量は、乾燥パルプに対し0.01~2%、好ましくは0.03~1%であり、アルキルケテンダイマー系サイズ剤の添加量は、乾燥パルプに対して0.01~2%、好ましくは0.03~1%である。これらサイズ剤の添加率が0.01%より少ないと、サイズ効果が十分でなく、2%より多くなるとコスト高になる。

上記重合ポリマー系サイズ剤アルキルケテンダイマー系サイズ剤の併用比率は、1/99~99/1、好ましくは5/95~95/5である。

本発明に用いる重合ポリマー系サイズ及びアルキルケテンダイマー系サイズ剤の抄紙工程における添加場所については制限されることはないが、好ましくは種箱からスクリーンの手前までの間であり、パルプスラリー中でサイズ剤が十分分散されることが望ましい。添加順序についても制限はなく、重合ポリマー系サイズ剤が先で、ついでアルキルケテンダイマー系サイズ剤の順に加えても良く、この逆でもよく、また、これらを同時に加えても良い。

上記サイズ剤は紙あるいは板紙製造の際に使用でき、具体的には中性印刷筆記用紙、中性コート原紙、中性PPC用紙、中性純白、中性ライナー、缶詰ライナー等の製造の際に使用できる。

上記種々の紙あるいは板紙を製造するに当たっては、パルプ原料としては、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプ等の晒あるいは未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプなどの晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙などの古紙パルプのいずれも使用することができる。また、上記パルプ原料と石綿、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の混合物も使用することができる。

また、填料、染料、乾燥紙力増強剤、歩留り向上剤、濾水性向上剤などの添加剤も各々の紙種に要求される物性を発揮するために、必要に応じて使用しても良い。填料としては、クレー、タルク、カオリン、酸化チタン、重質あるいは軟質炭酸カルシウム等が挙げられ、これらは単独又は併用しても良い。

歩留り向上剤としては、硫酸バン土、アニオン性又はカチオン性高分子量ポリアクリルアミド、シリカゾルと

カチオン化澱粉の併用、ペントナイトとアニオン性又はカチオン性高分子量ポリアクリルアミドの併用等が挙げられる。

濾水性向上剤としては、ポリエチレンイミン、カチオン性ポリアクリルアミド等が挙げられる。また、サイズプレス、ゲートロールコーター、ビルブレードコーター、キャレンダーなどで、澱粉、ポリビニルアルコール、染料、コーティングカラー、表面サイズ剤、防滑剤などを必要に応じて塗布しても良い。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれに実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例において、%とあるものは特に断りない限り、固形分重量%を意味する。

#### 重合ポリマー系サイズ剤の製造例 1

攪拌機、温度計、冷却管を備え付けた1リットルの4つ口フラスコに、スチレン72.9g、2-エチルヘキシルアクリレート9.2g、N-エチル-N,N-ジメチル-（2-メタクリロイルオキシエチル）アンモニウムブロマイド53.2g、50%アクリルアミド水溶液7.1g、イソプロピルアルコール141g、アゾイソブチルニトリル2gを入れ、窒素気流中80℃で5時間反応させた。次に水412gを加え、良く攪拌して水に分散させ、冷却し重合ポリマー系サイズ剤Aを700g得た。その固形分は20%であった。

#### 重合ポリマー系サイズ剤の製造例 2

実施例1において、モノマー組成を表1に示すモノマー組成にした以外は同様にして重合ポリマー系サイズ剤B~Fを製造した。

表中、Me:メチル基、Et:エチル基、Bz:ベンジル基であり、St:スチレン、AAM:アクリルアミド、EHA:2-エチルヘキシルアクリレート、EHM:2-エチルヘキシルメタクリレート、BA:ブチルアクリレート、Epi:エピクロロヒドリン、Ac<sup>-</sup>:酢酸イオンである。%はモル%を表す。

#### 重合ポリマー系サイズ剤の比較製造例 1~2

実施例1において、表1に示すモノマー組成にした以外は同様にして重合ポリマー系サイズ剤G、Hを製造した。

#### 重合ポリマー系サイズ剤の比較製造例 3

攪拌機、温度計、冷却管を備え付けた1リットルの4つの口フラスコに、スチレン83.3g、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート（以下DMと略す）31.4g、ベンジル118g、アゾイソブチルニトリル2gを入れ、窒素気流中、80℃で5時間反応させた。次に酢酸溶液425gを加え97℃まで加熱し、ベンゼン留去した。留去後、留去した分の水を補充し、エピクロロヒドリン18.5gを加え、80℃で3時間反応させた後冷却し、重合ポリマー系サイズ剤Iを670g得た。その固形分は20%であった。ポリマー系サイズ剤Iのスチレン/DMモル比は80/20で、重合後DMをエピクロロヒドリンで4級化したことになる。

表 1

ポリマー サイズ剤	St (%)	一般式(Ⅱ) のモノマー		一般式(Ⅲ)のモノマー					AAM (%)	粘度 (cps)
		種類	(%)	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	A	X <sup>-</sup>	(%)		
A	70	EHA	5	Et	Me	0	Br <sup>-</sup>	20	5	35
B	70	EHA	10	Et	Me	0	Br <sup>-</sup>	20		400
C	60	BA	15	Bz	Me	0	Cl <sup>-</sup>	15	10	26
D	85	EHM	10	Et	Me	0	Br <sup>-</sup>	5	5	25
E	60	BA	10	Bz	H	CH <sub>2</sub> NH	Cl <sup>-</sup>	10	20	31
F	70	BA	20	Me	Me	CH <sub>2</sub> NH	Cl <sup>-</sup>	10		350
G	75			Et	Me	0	Br <sup>-</sup>	25		730
H	70			Et	Me	0	Br <sup>-</sup>	30		800
I	80			Epi	Me	0	Ac <sup>-</sup>	20		72

なお、粘度は25℃、BM型粘度計（東京計器株式会社製）での測定値。

#### 実施例 1

2.5%のパルスラリー（BKP L/N=8/2、カナディアンスタンダードフリーネス390ml）に蛍光染料（MIKEPHO R BX、三井東圧化学株式会社製）0.01%、軽質炭酸カルシウム（タマパール121、奥多摩工業株式会社製）を10%添加し、2分間攪拌後、カチオン化澱粉（ケートF、王子ナショナル株式会社製）を0.6%添加し、さらに2分間攪拌した。次いで、パルスラリーを0.25%に希釈し、アルキルケテンダイマー系サイズ（ハーコン701、ディック・ハーキュレス株式会社製）0.05%及び重合ポリマー系サイズ剤Aを0.2%添加し、次に歩留り向上剤（ハイレテン104、ディック・ハーキュレス株式会社製）を0.02%添加し、1分間攪拌した後、ノーブルアンドウッド社製手抄き装置にて、坪量70g/m<sup>2</sup>の湿紙を得た。この時、抄紙pHは8.0であった。この湿紙をプレスし、ついでドラムドライヤーで、80℃、80秒間乾燥した。

得られた手抄き紙を抄紙直後及び湿度65%、20℃の恒温室で24時間調湿した後、JIS P-8122に準じてステキヒノサイズ度を測定し、JISP-8135に準じて湿潤割断長を測定した。蛍光強度については、分光蛍光光度計FR-770（日本分光株式会社製）を用い、443nmの蛍光強度を

測定した。測定値は数値が高いほど蛍光強度が強いことを意味する。

さらに次の要領で離解テストを行った。まず、各手抄紙5gを1cm四方に細かく切り、1リットルの水に浸透させ、2800rpmで10分間攪拌することにより、紙片のほぐれ度合を観察した。○は紙片が完全に繊維状にほぐれた状態を示し、×はまだ紙片がほぐれずに残っている状態を示す。一般に、湿潤強度が高いほど離解性は悪化する傾向にある。これらの測定結果を表2に示す。

#### 実施例 2～6

実施例1において、重合ポリマー系サイズ剤Aに代えてB～Fを用いた以外は同様にして抄紙し、実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。

#### 比較例 1～3

実施例1において、重合ポリマー系サイズ剤Aに代えてG～Iを用いた以外は同様にして抄紙し、実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。

#### 比較例 4

実施例1において、重合ポリマー系サイズ剤Aを使用しなかった以外は同様にして抄紙し、実施例1と同様に測定した結果を表2に示す。



表 2

	ポリマー サイズ剤	ステキヒトサ イズ度 (秒)		湿潤裂 断長 (Km)	離解テ スト	蛍光 強度
		直後	1 日後			
実施例 1	A	8.5	8.5	0.07	○	0.31
実施例 2	B	7.5	7.5	0.08	○	0.28
実施例 3	C	8.1	8.2	0.08	○	0.31
実施例 4	D	7.9	7.9	0.08	○	0.33
実施例 5	E	8.0	8.1	0.07	○	0.31
実施例 6	F	7.7	7.7	0.08	○	0.29
比較例 1	G	4.0	4.5	0.08	○	0.22
比較例 2	H	3.3	3.9	0.08	○	0.21
比較例 3	I	4.5	6.3	0.26	×	0.20
比較例 4		0.5	1.5	0.08	○	0.35

以上の結果より、実施例 1～6 は比較例 3 よりも良好なサイズ効果を示し、製造直後と 1 日後のサイズ度はほとんど変わらず、サイズ度の立ち上がりも良好であり、かつ損紙の離解性が良く、蛍光染料の蛍光強度についても影響が少ないことがわかる。これは重合ポリマー系サイズ剤とアルキルケテンダイマー系サイズ剤を併用した効果である。特に離解性の向上が顕著であるが、これは重合ポリマー系サイズ剤の効果である。また、実施例 1～6 は比較例 2、3 よりサイズ効果が優れるが、これは一般式 (II) の分子構造単位を導入した効果であり、(メタ) アクリルアミドを導入した重合物はさらに蛍光

染料の蛍光強度を低下させにくいことがわかる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、上記一般式の分子構造単位を有し、上記一般式 (I) に対応するモノマーが 60～95 モル%であるモノマー組成から得られる重合体を水中に分散させて含有させた重合ポリマー系サイズ剤と、アルキルケテンダイマー系サイズ剤を抄紙系に別々に添加して使用したので、サイズ効果が優れ、離解性が良く、さらに蛍光染料の蛍光強度を低くさせない製紙用サイジング方法及びそのサイジング方法によって得られ紙を提供できる。

フロントページの続き

(72) 発明者 池ヶ谷 つぐみ  
千葉県市原市八幡海岸通17番地 2 ディ  
ック・ハーキュレス株式会社研究所内  
(72) 発明者 椎奈 真理子  
千葉県市原市八幡海岸通17番地 2 ディ  
ック・ハーキュレス株式会社研究所内

(56) 参考文献 特開 昭63-270893 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, D B 名)

D21H 17/37

D21H 17/05

D21H 17/71

D21H 21/14